



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO - Campus
Diadema
Comissão do Curso de Engenharia Química
Coordenação do Curso de Engenharia Química**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
Curso de Graduação em Engenharia Química**

**EDUARDO OSTI MARINHO DE MOURA
FILIPE SOUSA LIMA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL E
TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE
EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE COMPOSTOS
ESSENCIAIS DO ÓLEO-RESINA DE COPAÍBA**

**DIADEMA
2020**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO - Campus
Diadema
Comissão do Curso de Engenharia Química
Coordenação do Curso de Engenharia Química**

EDUARDO OSTI MARINHO DE MOURA

FILIPE SOUSA LIMA

ESTUDO COMPUTACIONAL E TERMODINÂMICO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE COMPOSTOS ESSENCIAIS DO ÓLEO-RESINA DE COPAÍBA

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado como exigência
parcial para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química,
ao Instituto de Ciências Ambientais,
Químicas e Farmacêuticas da
Universidade Federal de São Paulo
– Campus Diadema.

Orientador: Viktor Oswaldo
Cárdenas Concha

**DIADEMA
2020**

Lima, Filipe Sousa

Estudo computacional e termodinâmico do processo de extração supercrítica de compostos essenciais do óleo-resina de copaíba / Filipe Sousa Lima, Eduardo Osti Marinho de Moura. — Diadema, 2020.

42 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2020.

Orientador: Viktor Oswaldo Cárdenas Concha

1. Extração supercrítica. 2. gás carbônico. 3. Óleo-resina de copaíba. 4. simulação. 5. termodinâmica. I. Moura, Eduardo Osti Marinho de. II. Título.

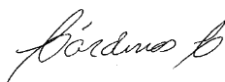
**EDUARDO OSTI MARINHO DE MOURA
FILIPE SOUSA LIMA**

**ESTUDO COMPUTACIONAL E TERMODINÂMICO DO
PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE
COMPOSTOS ESSENCIAIS DO ÓLEO-RESINA DE COPAÍBA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como exigência parcial para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Química, ao
Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal de São
Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em: 16/10/2020

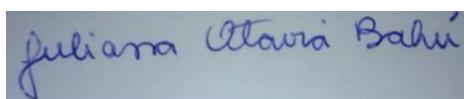
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha
Orientador



Bel. Paula Gixina Ardila Gonzalez



M.Sc. Juliana Otavia Bahú

Diadema (SP)
2020

Agradecimentos

Eu, Filipe, dedico meus mais sinceros agradecimentos à minha família, principalmente à minha mãe, que batalhou muito para prover educação de qualidade e as melhores condições para mim, aos meus irmãos, pelo companheirismo em todos os anos de nossas vidas; à Nathalia, minha companheira, que esteve comigo nos momentos mais difíceis que passei na faculdade, me dando forças sempre para continuar; a todos os amigos que fiz durante todos esses anos, em especial aos do futsal, que foram praticamente uma segunda família em durante todos os desafios que passamos juntos, além de todos os colegas da AAAUD e do CAUEQ, que me renderam amigos que tenho certeza que serão para o resto da vida. Deixo, também, um agradecimento mais que especial ao meu parceiro Eduardo (Faca), que embarcou comigo nesse desafio do TCC e que sempre esteve ao meu lado durante os momentos mais cansativos desse trabalho.

Eu, Eduardo, dedico meus agradecimentos a toda minha família, principalmente meus pais, que sempre me ensinaram a ser uma pessoa melhor na vida e por todo os esforços que fizeram para me dar uma educação de qualidade, ao meu irmão, pela parceria, brigas ,pela pessoa e profissional que se tornou, sendo meu maior exemplo a seguir, aos meus amigos do colégio, pelos longos anos de amizade e de incentivos ao estudos. Agradeço também a todos as pessoas maravilhosas que pude conhecer após ingressar na faculdade, sendo elas responsáveis por formar uma pessoa melhor e mais mente aberta para o mundo, em especial ao pessoal das republicas , aos times de Handebol e Voleibol, ao CAUEQ, a COPA EQ e a LAUD, sendo todos responsáveis pelos melhores anos da minha vida, repleto de novas amizades , ensinamentos, risadas e vínculos que sei não são apenas uma fase, vocês todos formaram e formarão para sempre minha segunda família. Por fim, agradeço ao meu grande parceiro, FIL, que topou entrar nessa comigo, nesse grande e longo desafio, estando do meu lado nos momentos mais complicados e nos momentos mais alegres desse trabalho.

Agradecemos ainda a esta universidade e seu corpo docente que, apesar das adversidades, lutam pela construção de uma instituição melhor para seus colaboradores e estudantes. Agradecemos também a todas organizações e atividades extracurriculares, sendo que fizemos parte de muitas delas, por tornar o ambiente da graduação mais saudável, aproximando pessoas e muitas vezes agregando de forma técnica a formação pessoal.

Ao nosso orientador, Viktor Cárdenas, pelo suporte, incentivo, paciência e dedicação a este trabalho e a nós.

Eduardo Osti Marinho de Moura e Filipe Sousa Lima

Resumo

Atualmente estuda-se diferentes operações unitárias como alternativas aos processos vigentes, visando uma melhor performance e mitigação de danos ao meio ambiente, dentre esses processos destaca-se a extração com fluido supercrítico devido as suas diversas aplicações como nos mercados de cosméticos e saúde, por exemplo. A extração supercrítica consiste na utilização de fluidos em condições acima das críticas, favorecendo a extração de substâncias de interesse, pois adotam propriedades intermediárias entre um líquido e um gás, promovendo a transferência de massa, aumentando assim, a eficiência de extração. Um dos solventes mais utilizados nesse tipo de processo é o CO₂, que apresenta valores críticos de 31°C e 74 bar, outros fatores que se destacam são seu baixo custo, segurança e sustentabilidade do processo, já que não é inflamável e degrada menos o ambiente, tornando-o um solvente verde. Sendo assim, este trabalho teve como finalidade a utilização de fluidos supercríticos (CO₂) no estudo termodinâmico e de extração do óleo-resina de copaíba. Para o estudo das interações desses compostos com o solvente, realizou-se análises termodinâmicas, no *software Aspen plus*, utilizando-se do modelo PSRK. Foram gerados gráficos ternários com diferentes configurações (ex: solvente, fração leve do óleo, fração pesada do óleo) a fim de verificar qual a interação entre os compostos selecionados. Através do estudo, observou-se a importância da interação das substâncias em um processo de extração. Observou-se que o CO₂ consegue ter uma boa interação (solubilidade) com a fração mais leve do óleo-resina de copaíba em relação a fração mais pesada, o que evidencia a escolha adequada do solvente, assim como, as condições estudadas.

Palavras Chave: 1. Extração Supercrítica. 2. Gás Carbônico. 3. Óleo-resina de Copaíba. 4. Simulação. 5. Termodinâmica

Abstract

Currently, different unit operations are being studied as alternatives to current processes, aiming at a better performance and mitigation of damage to the environment. Among these processes, extraction with supercritical fluid stands out due to its diverse applications, such as in the cosmetics and health markets, for example. Supercritical extraction consists in the use of fluids in conditions above critical, thus favoring the extraction of substances of interest, as they adopt intermediate properties between a liquid and a gas, promoting mass transfer, thus increasing the extraction efficiency. One of the most used solvents in this type of process is CO₂, which presents critical values of 31 ° C and 74 bar, other factors that stand out are its low cost, safety and sustainability of the process, since it is not flammable and degrades less than environment, making it a green solvent. Therefore, this work aimed to use supercritical fluids (CO₂) in the thermodynamic study and in the extraction of copaiba oil-resin. To study the interactions of these compounds with the solvent, thermodynamic analysis were performed using the *Aspen plus software*, using the PSRK model. Ternary graphs were generated with different configurations (eg: solvent, light oil fraction, heavy oil fraction) in order to verify the interaction between the selected compounds. Through the study, it was observed the importance of the substances' interactions in an extraction process. It was observed that CO₂ manages to have a good interaction (solubility) with the lighter fraction of copaiba oil in relation to the heavier fraction, which shows the adequate choice of solvent, as well as the conditions studied.

Keywords: 1. Supercritical extraction. 2. Carbon dioxide. 3. Copaiba oil. 4. Simulation. 5. Thermodynamics

Sumário

Agradecimentos.....	5
Resumo.....	6
Abstract	7
1. Introdução e Justificativa	7
2. Objetivos	8
2.2 Objetivos específicos.....	8
3. Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 Fluidos supercríticos	9
3.1.1 Propriedades de fluidos supercríticos.....	10
3.1.2 Comparação de fluidos supercríticos com solventes tradicionais	12
3.2 Características do CO ₂ supercrítico	12
3.3 Extração com fluido supercrítico de uma base vegetal	14
3.4 Fatores macroeconômicos sobre o uso de processos de extração supercrítica na indústria atual	16
3.5 Óleo-resina de copaíba	16
3.6 Modelos termodinâmicos	19
3.6.1 <i>Predictive</i> Soave-Redlich-Kwong - PSRK.....	21
3.7 Diagramas ternários.....	22
4. Materiais e Métodos	23
4.1 Composição da alimentação de óleo-resina de copaíba	23
4.2 Desenho e simulação das propriedades das moléculas no <i>Aspen Plus</i>	25
4.3 Diagrama de blocos e fluxograma do processo proposto	26
5. Geração dos diagramas ternários.....	30
5.1 Grupo 1 - Interação entre α -copaeno, ácido copálico e CO ₂	31
5.2 Grupo 2 - Interação entre ácido copálico, β -cariofileno e CO ₂	35
6. Conclusão	38
7. Sugestões.....	39
8. Referências	40

Lista de Figuras

Figura 1: Superfície PVT de substância pura	9
Figura 2: Diagrama de fases de substância pura	10
Figura 3: Densidades de dióxido de carbono supercrítico	13
Figura 4: Fluxograma simplificado para a extração de óleos essenciais por meio da hidrodestilação (a), Fluido supercrítico (b) e extração por solventes (c).	15
Figura 5: Etapas da extração do óleo-resina de copaíba	17
Figura 6: Exemplos de sesquiterpenos moleculares	18
Figura 7 : Exemplo de diterpenos moleculares	18
Figura 8: Algoritmo para seleção do modelo termodinâmico	20
Figura 9: Exemplos de diagramas ternários	22
Figura 10: Aba para a criação dos componentes no <i>Aspen-Plus</i>	26
Figura 11: Criação dos IDs dos componentes	26
Figura 12: Molécula de α -copaeno desenhada no ambiente do <i>Aspen-Plus</i>	27
Figura 13: Molécula de β -Cariofileno desenhada no ambiente do <i>Aspen-Plus</i>	27
Figura 14: Molécula de Ácido copálico desenhada no ambiente do <i>Aspen-Plus</i>	28
Figura 15: Propriedades disponíveis para a inserção do usuário.....	28
Figura 16: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =74 bar, T = 31 C.....	31
Figura 17: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =80 bar, T = 31 C.....	31
Figura 18: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =90 bar, T = 31 C.....	32
Figura 19: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =100 bar, T = 31 C.....	32
Figura 20: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =200 bar, T = 31 C.....	33
Figura 21: Mensagem de erro obtida ao realizar-se a análise dos efeitos da temperatura	33
Figura 22 : Diagrama de fases para o CO ₂	34
Figura 23: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =74 bar, T = 31 C.....	35
Figura 24: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =80 bar, T = 31 C.....	35
Figura 25: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =90 bar, T = 31 C.....	36
Figura 26: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =100 bar, T = 31 C.....	36
Figura 27: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =200 bar, T = 31 C.....	37

Lista de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas médias de substância pura	10
Tabela 2: Propriedades críticas de solventes comumente utilizados em processos de extração	11
Tabela 3: Composição de Sesquiterpenos	23
Tabela 4: Composição dos diterpenos.....	24
Tabela 5: Pesos moleculares dos compostos do óleo da copaíba.....	29
Tabela 6 : Propriedades do α -copaeno geradas pela biblioteca do <i>Aspen Plus</i>	29
Tabela 7: Propriedades do β -cariofileno geradas pela biblioteca do <i>Aspen Plus</i>	29
Tabela 8: Propriedades do Ácido copálico geradas pela biblioteca do <i>Aspen Plus</i>	30

1. Introdução e Justificativa

A indústria química é de grande relevância no cenário macroeconômico mundial, sendo que o Brasil, apesar de ser um país emergente, se destaca nesse mercado global. As contribuições do setor químico são fundamentais para diversos segmentos de produção industrial e de consumo, além da geração de empregos, capacitação e fomento a pesquisas científicas para desenvolvimento de novas tecnologias (ABIQUM, 2018).

Recentemente novos processos ganham espaço nas indústrias, o de extração com fluido supercrítico possui uma alta relevância, pois trata-se de uma operação unitária com maior eficiência e seletividade. Esse método de extração destaca-se ainda pelos baixos resíduos gerados o que acarreta na mitigação aos danos ao meio ambiente e a saúde. (Morgan, 2000)

Nas mais diversas aplicações industriais para esse tipo de extração, destaca-se o uso do dióxido de carbono como solvente, devido às suas vantagens em relação aos solventes tradicionais, por exemplo disponibilidade, baixo custo, atoxicidade entre outros. (Morgan, 2000)

Dentre as aplicações industriais que mais vem se desenvolvendo em processos de extração supercrítica está o mercado de cosméticos e fitoterápicos, os quais tem grande disponibilidade de matérias-primas provenientes da Amazônia. O óleo-resina de copaíba vem sendo objeto de estudo por possuir aplicações farmacêuticas, por suas funções antibióticas, anti-inflamatórias e cicatrizantes e, também na indústria alimentícia como aditivo alimentar (Biavatti, Dossin, Deschamps, & Lima, 2010). A região amazônica detém a maior concentração das árvores de *Copaifera* e possui a maior produção do óleo-resina de copaíba. No Brasil, a produção do óleo-resina em 2014 foi de 164 toneladas. (IBGE, 2014). O óleo-resina de copaíba é formado por compostos denominados terpenos, que são os responsáveis por essas propriedades terapêuticas do óleo (Belgacem & Gandini, 2018).

Dessa maneira, este trabalho tem como finalidade avaliar as interações dos compostos que compõem o óleo-resina de copaíba e solvente de extração através de gráficos ternários, este estudo permitirá ter uma ideia prévia do processo de extração em diferentes condições de operação, avaliando assim a eficiência do solvente com cada molécula estudada.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de extração supercrítica, por meio de gráficos ternários observando a interação entre o CO₂ supercrítico e as principais moléculas componentes das frações leve e pesada do óleo de copaíba, utilizando o simulador de processos *Aspen Plus*.

2.2 Objetivos Específicos

- Revisão da literatura sobre os processos de extração usando o CO₂ supercrítico como solvente de extração e composição do óleo-resina de copaíba;
- Avaliação e caracterização dos principais compostos presentes no óleo da copaíba a serem alimentados no simulador;
- Especificação das principais moléculas presentes no óleo-resina de copaíba;
- Desenho das moléculas no simulador e cálculo das propriedades físicas;
- Geração e análise dos diagramas ternários que envolvem o processo de extração supercrítica entre os compostos principais do óleo-resina de copaíba e o CO₂ supercrítico.

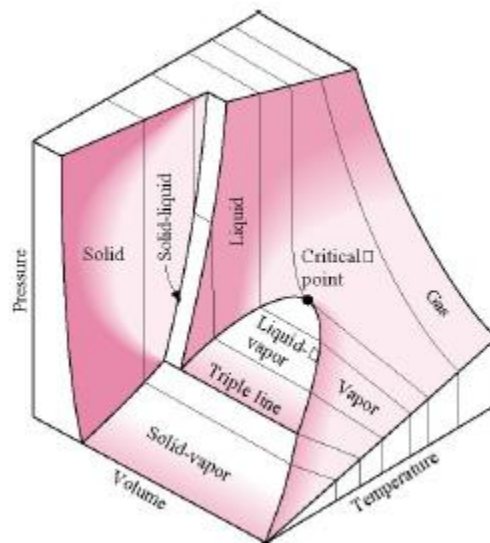
3. Revisão Bibliográfica

3.1 Fluidos Supercríticos

Em 1869, Thomas Andrews realizou um estudo caracterizando o equilíbrio de fases do dióxido de carbono, que incentivou ao estudo de equilíbrio de fases de outras substâncias (Espinosa, 2001). Tais estudos permitiram a elaboração do diagrama de fases de diversas substâncias, cujo construção apresenta as diferentes fases (gasosa, líquida e sólida) de uma substância para diferentes condições experimentais, como pressão e temperatura. Além disso, com esse diagrama é possível observar as condições em que as fases coexistem, 2 ou mais, bem como a condição supercrítica, em que a substância apresenta propriedades de líquido e gás ao mesmo tempo (Morgan, 2000).

Os estados de equilíbrio de uma substância pura hipotética podem ser representados pela Figura 1, é possível caracterizar zonas mono, bi, e trifásicas, e o ponto crítico.

Figura 1: Superfície PVT de substância pura hipotética

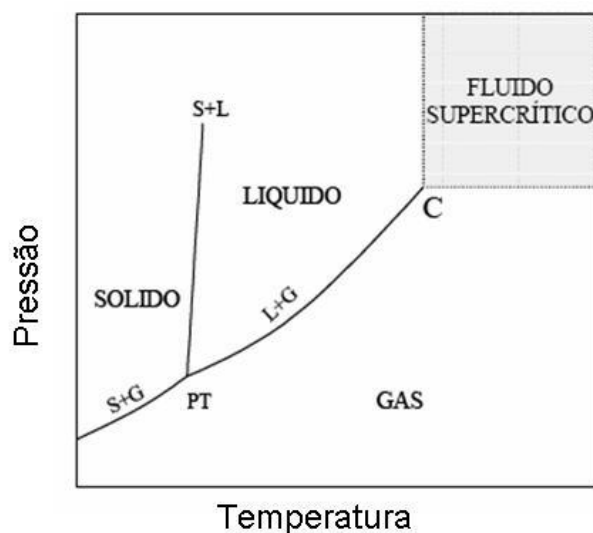


Fonte: (Moran & Shapiro, 2006)

Os fluidos que se situam na zona acima do ponto crítico são chamados de fluidos supercríticos e exibem propriedades dos estados líquido e gasoso.

Planificando-se a superfície sobre o plano temperatura x pressão, temos uma visão mais simplificada dos equilíbrios entre fases de uma substância pura, como pode ser observado na Figura 2:

Figura 2: Diagrama de fases de substância pura hipotética



Fonte: (Espinosa, 2001)

A temperatura e pressão críticas (ponto C) delimitam a região supercrítica da substância, que pode ser notada na região cinza.

3.1.1 Propriedades de Fluidos Supercríticos

Em temperaturas e pressões acima do ponto crítico, os fluidos supercríticos apresentam propriedades intermediárias entre um gás ou líquido. Por exemplo, em altas pressões, eles apresentam solubilidade e densidade próximas ao líquido, mas com maior difusividade e viscosidade menor. Essas características promovem a transferência de massa, diminuindo o tempo necessário para a extração. (Morgan, 2000). Além disso, as propriedades desses tipos de fluidos são facilmente manipuláveis simplesmente com a variação de suas temperatura e pressão.

A Tabela 1 mostra as propriedades físicas médias de substâncias em estado gasoso, líquido e fluido supercrítico:

Tabela 1: Propriedades físicas médias de substância pura

Estado do Fluido	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (g/cm.s)	Difusividade (cm ²)
Gás, 1 bar	1×10^{-3}	1×10^{-4}	2×10^{-1}
FSC	3×10^{-1}	1×10^{-4}	7×10^{-4}
Líquido	1	1×10^{-2}	1×10^{-5}

Fonte: (Espinosa, 2001)

Nota-se pelos dados da Tabela 1 que os fluidos supercríticos possuem propriedades intermediárias às de gases e líquidos. Sua densidade próxima à de líquidos e capacidade de transporte próxima dos gases os fazem ser bons candidatos para solventes em processo de extração.

A Tabela 2 exemplifica algumas propriedades críticas de substâncias comumente utilizadas na indústria:

Tabela 2: Propriedades críticas de solventes comumente utilizados em processos de extração

Composto	Massa molar (kg/kmol)	Temperatura Crítica (K)	Pressão Crítica (bar)	Volume Crítico (cm³/mol)
Água	18,02	647,10	220,55	55,90
Dimetil éter	42,00	400,00	52,40	178,00
Dióxido de carbono	44,01	304,20	73,83	94,00
Etano	30,07	305,30	48,72	145,50
Etanol	46,07	515,90	61,48	167,00
Etil acetato	88,11	523,30	38,80	286,00
Etileno	28,05	282,30	50,40	131,00
n-Hexano	86,00	507,50	30,10	368,20
Propano	44,10	369,80	42,48	200,00

Fonte: (Espinosa, 2001)

Ainda, outras propriedades são levadas em consideração na escolha de um fluido supercrítico para um processo de extração:

- Temperatura de extração – como pode ser observado na Tabela 1, as temperaturas críticas dos fluidos habitualmente utilizados geralmente são relativamente baixas (abaixo de 100 °C), o que os torna apropriados para extração de materiais termicamente instáveis, que é o caso da maioria dos produtos naturais;
- Seletividade – a ajustabilidade de um fluido supercrítico, mudando levemente sua temperatura e pressão, facilita a extração seletiva dos mais diversos compostos químicos;
- Produtos finais sem sinais do solvente – posteriormente à extração como solvente supercrítico, a separação do composto requerido e o solvente pode ser facilmente obtida com leves mudanças de temperatura ou pressão do sistema.

3.1.2 Comparação de Fluidos Supercríticos com Solventes Tradicionais

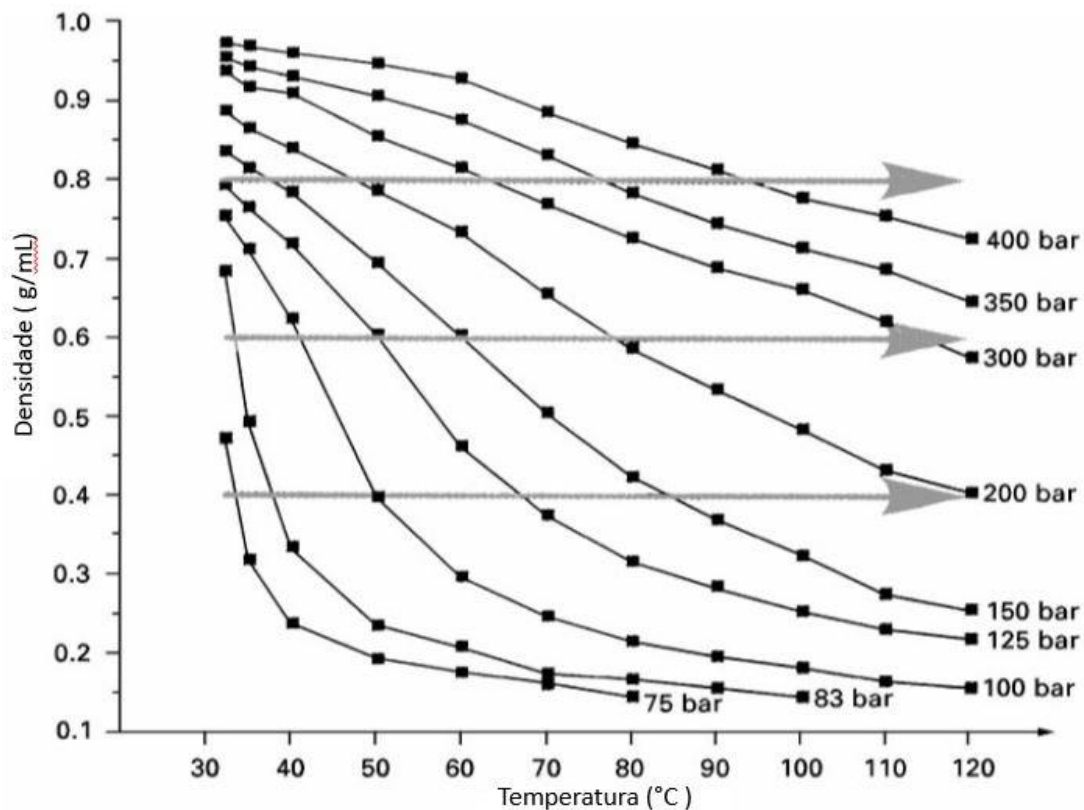
Além das características físico-químicas supracitadas, a determinação de normas cada vez mais restritivas em relação ao uso de solventes orgânicos voláteis e nocivos ao meio ambiente, levam cada vez mais à escolha de fluidos supercríticos em processos de extração em detrimento dos solventes tradicionais. Além disso suas características peculiares os fazem ser interessante objeto de estudo para novas aplicações, as quais tem sido aplicadas rapidamente em escala industrial. (Concha, 2010).

Dentre os fluidos supercríticos mais utilizados, destacam-se o propano, etano, dióxido de carbono (CO_2) e a água, devido uma série de fatores como abundância e atoxicidade (Laitinen, 1999). Para o projeto em questão, foi feita a escolha do CO_2 supercrítica, devido às propriedades a serem discutidas no próximo tópico.

3.2 Características do CO_2 Supercrítico

O gás carbônico supercrítico tem o potencial de ser um excelente candidato para atender à essas demandas comentadas anteriormente, com condições acessíveis/brandas para se atingir o ponto supercrítico (temperatura = 31 °C, pressão = 73 atm). A Figura 3 mostra os perfis de densidade de dióxido de carbono supercrítico em relação a pressão e temperatura.

Figura 3: Densidades de dióxido de carbono supercrítico



Fonte: (Morgan, 2000)

A disponibilidade de CO_2 é praticamente ilimitada, possui baixo custo e também apresenta vantagens de segurança e sustentabilidade, pois é não-inflamável, atóxico e não libera resíduos que devem ser tratados posteriormente, o que acaba por diminuir os custos do processo. Porém, ele não compõe um bom solvente para compostos com baixa volatilidade, fato que pode ser mitigado com a inserção de co-solventes no processo.

Os co-solventes são substâncias adicionais, geralmente com volatilidade intermediária, que se ligam em pequenas quantidades ao solvente supercrítico com o objetivo de aumentar a solubilidade do soluto na fase supercrítica e assim aumentando a efetividade da extração. Além da solubilidade, os co-solventes, podem contribuir com o aumento da seletividade do processo, pois geralmente esses co-solventes são utilizados diferentes tipos de polaridade. (Espinosa, 2001)

Ademais, o CO_2 possui alta solubilidade para compostos orgânicos apolares. Francis (1954) realizou um estudo de solubilidade recíproca de dióxido de carbono em condições próximas às supercríticas com 261 solutos e comparou com a solubilidade em hidrocarbonetos parafínicos e aromáticos. Seu trabalho demonstrou que, se um composto é solúvel em CO_2 líquido, ele também o é em CO_2 supercrítico.

Atualmente, o gás carbônico é industrialmente utilizado em processos como extração de cafeína, na produção de farmacêuticos, produtos naturais e químicos de especialidades. (Laitinen, 1999).

Um exemplo do uso de CO₂ supercrítico é descrito por Hendrix (2001), em que a extração supercrítica com CO₂ apresenta-se como uma alternativa de substituir os processos aquosos de tingimento nas indústrias têxteis, pois possui densidade e viscosidade semelhantes aos solventes líquidos, porém menos nocivos no ponto ambiental. A utilização do CO₂ no processo de tingimento evita as águas residuais do processo, tem uma economia de energia pelo fato de não precisar da etapa de secagem e reduz as emissões atmosféricas oriundas do processo. Um exemplo desse processo têxtil é a embalagem de fios de poliéster.

Outra aplicação da extração com esse solvente é a recuperação de solos e áreas contaminadas, os solos mais indicados para a aplicação desse tipo de técnica são os solos do tipo areia, pois apresentam baixa capacidade de absorção (Laitinen, 1999)

No ramo farmacêutico, uma aplicação da extração FSC (fluido supercrítico) é o óleo ‘Sea Buckthorn’, utilizado como matéria-prima para produção de pomadas para queimaduras, tratamento de câncer e para regeneração da pele. (Boss, 2000)

3.3 Extração com Fluido Supercrítico de uma Base Vegetal

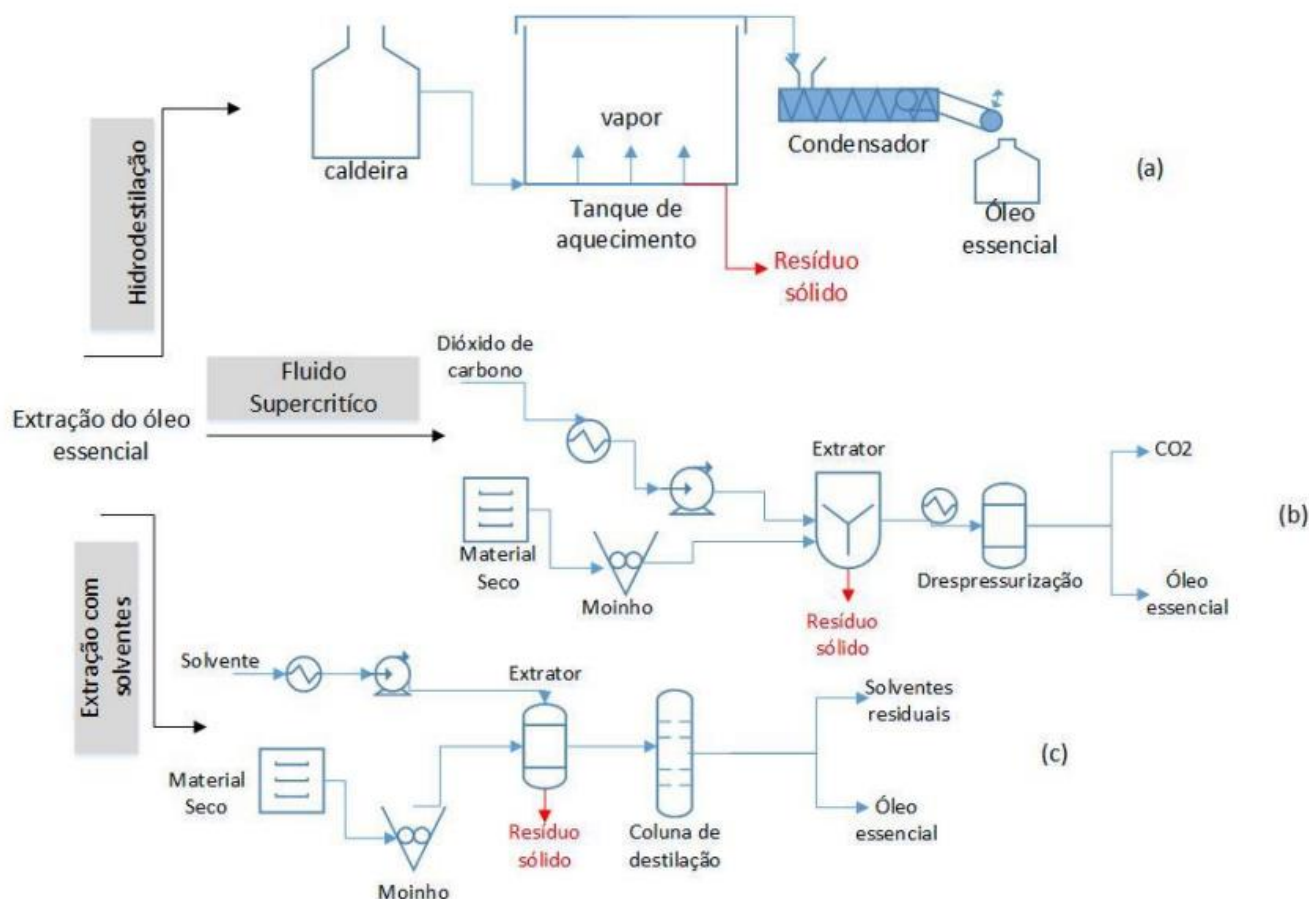
Vem crescendo nos últimos anos no cenário industrial das empresas químicas, alimentícias e produtoras de medicamentos o uso da extração com fluido supercrítico. Uma das aplicações mais utilizadas desse procedimento é a extração supercrítica vegetal, essa técnica consiste na extração com elevadas pressões e temperaturas. (Sovová & P. Stateva, 2011)

A extração acontece pelo contato contínuo do sólido com o fluido supercrítico. O substrato forma um leito fixo no qual o fluido escoar, extraíndo o material desejado. O sentido do escoamento do fluido depende da quantidade de solvente, caso a quantidade de solvente seja alta, não tem influência o sentido da corrente, pois sendo de cima para baixo ou de baixo para cima a gravidade não influenciará no processo. A concentração do material sólido vai diminuindo no sentido do fluxo, o qual absorve o extrator e o retira da mistura. Após esse processo de extração, faz-se necessário a separação da mistura extraída. (Brunner, 2004)

Apesar de possuir alto custo de instalação, as plantas SFE (do inglês supercritical fluid extraction) crescem nos modelos industriais, pois possuem custos operacionais mais baratos e apresentam um alto poder e eficiência na extração. Outro fator importante é o fato de não gerar resíduos orgânicos. (Sovová & P. Stateva, 2011)

A Figura 4 mostra a comparação de três formas de extração de óleo essencial e seus fluxogramas de processo, sendo que o subprocesso (b) descreve as etapas de uma extração supercrítica utilizando CO₂ como solvente:

Figura 4: Fluxograma simplificado para a extração de óleos essenciais por meio da hidrodestilação (a), Fluido supercrítico (b) e extração por solventes (c).



Fonte: (Costa, Maia, Silva, Silva, & Rodrigues, 2018)

Uma breve explicação de cada processo, tem-se no processo (a) uma hidrodestilação, operação essa que consiste em adicionar matéria-prima em um tanque de aquecimento com água até uma altura suficientemente grande para que o vapor consiga mover o óleo para a próxima etapa, sendo ela a condensação, operação essa que resfria a corrente vinda do tanque e faz a separação do óleo e do vapor d'água. O processo (b), refere-se a extração com fluido supercrítico utilizando-se CO₂ como solvente, nesse sistema, a primeira operação é a secagem do material, posterior ao material seco, passa-se ele no moinho com a finalidade de aumentar a área superficial, posteriormente o material moído é levado para o extrator, onde passa o fluido supercrítico e ocorre o processo de extração, porem para obter-se o óleo ainda faz-se necessário passar por um processo de drespressurização ocorrendo a separação do CO₂ e do óleo. Por fim, o sistema (c) trata-se de uma extração com solventes. O processo (c) parece-se com o processo (b), porem a extração acontece com solvente e sendo assim faz-se necessário separar o soluto

do solvente e para isso utiliza-se uma coluna de destilação. (Costa, Maia, Silva, Silva, & Rodrigues, 2018)

3.4 Fatores Macroeconômicos Sobre o Uso de Processos de Extração Supercrítica na Indústria Atual

O crescente desenvolvimento atual das tecnologias em processos de extração supercrítica e a ampliação do seu uso em outras áreas de aplicação tem aspectos relevantes a ser considerados:

- as regulamentações são cada vez mais severas em relação ao uso de solventes orgânicos para extração em processos alimentícios;
- a qualidade superior dos produtos resultantes do processo de extração supercrítica, devido a não existência de resíduos de solvente, além do fato de o processamento dos materiais ser feito em temperaturas mais moderadas, evitando a degradação;
- a menor disponibilidade e, conseqüente aumento nos preços de solventes tradicionais, tais como o hexano;
- além da crescente oferta mundial de óleos e graxas de origem vegetal e animal e seus produtos derivados.

Em contraponto, há alguns fatores que dificultam a disseminação dessa tecnologia nos processos industriais nos dias de hoje. As altas pressões necessárias nos processos levam a altos custos de operação, além de gerarem custos de investimento para a mudança na tecnologia.

Por esses fatores, leva-se a acreditar que esse tipo de tecnologia seja aplicado em cada vez mais processos industriais num futuro próximo. (Concha, 2010)

Levando em consideração a crescente demanda por produtos de origem vegetal e a alta disponibilidade desses insumos no mercado brasileiro, foi escolhido para análise o óleo-resina proveniente da copaíba.

3.5 Óleo-resina de Copaíba

O óleo-resina de copaíba é extraído das árvores do gênero *Copaifera* que podem ser encontradas na região da América Central à América do Sul e África Ocidental. Existem 72 espécies mapeadas atualmente, sendo que 16 dessas estão presentes somente no Brasil. (Veiga Junior & Pinto, 2002).

As árvores desse gênero, chamadas de copaíberas, chegam até 36 metros de altura e seus insumos podem ser utilizados para diversos fins. Destaca-se, o óleo-resina que é extraído do tronco da árvore. (Enríquez, 2009)

A extração desse óleo é exemplificada pela Figura 5, na qual as etapas são divididas em:

- (A) Perfuração do tronco;
- (B) Drenagem;
- (C) Extração do óleo;
- (D) Descontinuação do fluxo de óleo;
- (E) Vedação do furo.

Figura 5: Etapas da extração do óleo-resina de copaíba

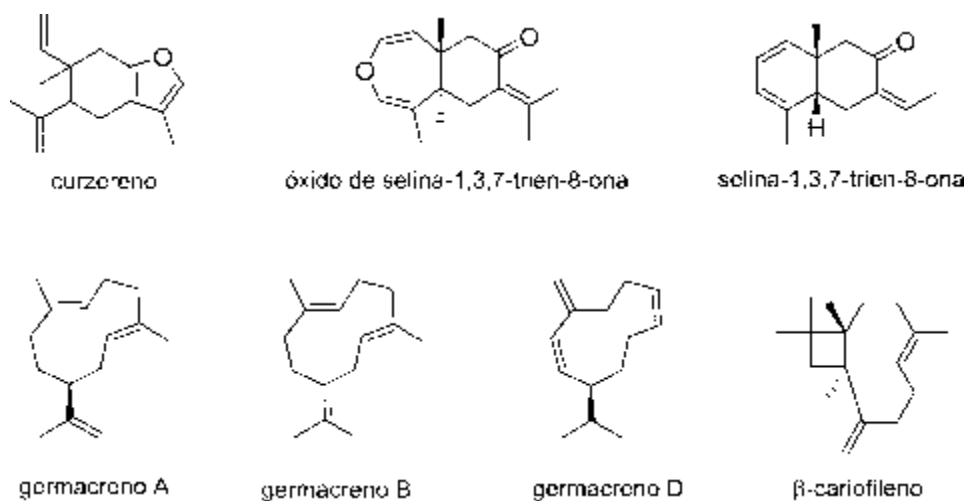


Fonte: (Medeiros & Vieira, 2008)

O interesse pelo estudo no óleo-resina de copaíba iniciou-se devido aos mais diversos usos na medicina popular. As propriedades fitoterápicas do óleo são devido à presença de sesquiterpenos e diterpenos e suas variações de concentração. (Biavatti, Dossin, Deschamps, & Lima, 2010)

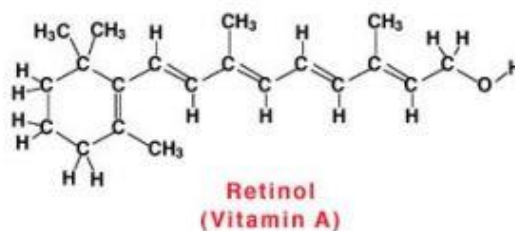
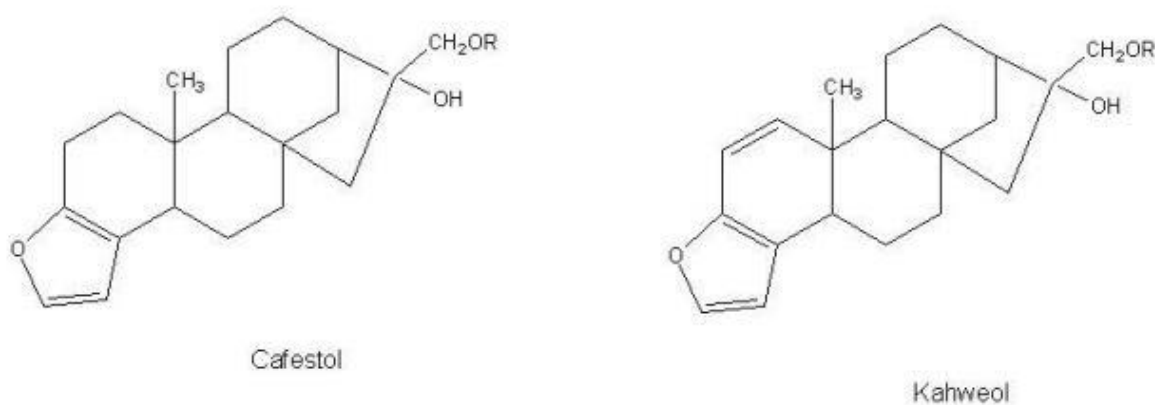
Os terpenos são metabolitos secundários produzidos majoritariamente por plantas e tem funções importantes como defesa contra insetos e microrganismos potencialmente nocivos à planta. Esses compostos fazem parte de uma família que possui grande variedade estrutural química e podem ser classificados conforme a quantidade de isoprenos (formados por cinco carbonos). Os sesquiterpenos possuem 3 unidades de isoprenos, conforme figura 6, ao passo que os diterpenos possuem 4, visto na figura 7 (Belgacem & Gandini, 2018).

Figura 6: Exemplos de sesquiterpenos moleculares



Fonte (Barreto, 2009)

Figura 7 : Exemplo de diterpenos moleculares



Fonte: (Barreto, 2009)

Para o estudo em questão, será feito a caracterização das moléculas dos terpenos mais relevantes presentes no óleo-resina de copaíba, as quais representaram o óleo na sua totalidade. Uma vez definidas

e caracterizadas essas moléculas, elas serão inseridas no simulador e o processo de extração será definido.

3.6 Modelos Termodinâmicos

Projetar instalações de processos químicos requer dados termodinâmicos dos componentes envolvidos. O conhecimento prévio desses dados é fundamental para a viabilidade de um processo. Portanto, os modelos termodinâmicos, que são capazes de prever o comportamento o sistema analisado, a partir das propriedades físicas e químicas dos componentes presentes, medidos previamente ou encontrados na literatura, são extremamente necessários.

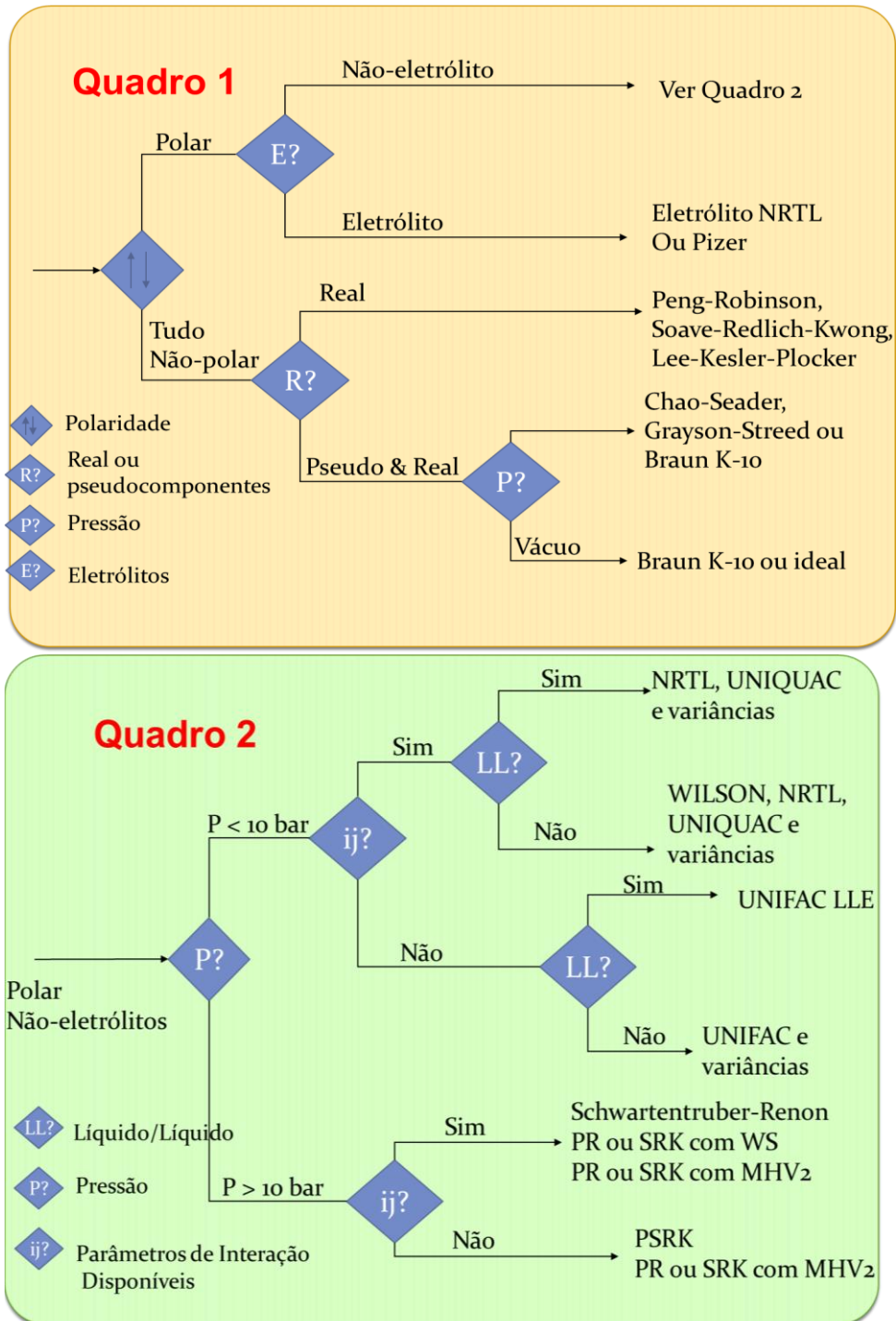
Muitos tipos de modelos termodinâmicos são encontrados na literatura, como equações de estado cúbicas, modelos de energia livre em excesso, equações de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*), equações de estado CPA (*Cubic Plus Association*) (Peng & Robinson, 1976), entre outras.

Equações de estado cúbicas são polinômios de terceiro grau em relação ao volume ou fator de compressibilidade. Normalmente, apresentam bons resultados para sistemas compostos por hidrocarbonetos e compostos inorgânicos apolares. (Ferreira, 2016)

Além disso, essas equações têm a vantagem de apresentarem ampla generalidade e simplicidade, adequado a diversos tipos de aplicações. São as equações mais simples que representam de maneira fidedigna o comportamento de compostos tanto no estado líquido quanto gasoso. (Smith, Van Ness, & Abbott, 2000).

A fim de obter precisão no uso dos modelos termodinâmicos, deve-se fazer a escolha criteriosamente, já que cada um dos modelos tem a sua aplicabilidade definida e se ajustam bem a tipos de compostos e condições diferentes. A Figura 8 demonstra um algoritmo que, de maneira simples, auxilia na escolha do modelo adequado dependendo das características do sistema:

Figura 8: Algoritmo para seleção do modelo termodinâmico



Fonte: Adaptado de (Carlson, 1996)

No estudo em questão, para a predição das interações dos compostos em questão, será utilizado o modelo *Predictive* Soave-Redlich-Kwong (PSRK).

3.6.1 Predictive Soave-Redlich-Kwong - PSRK

O modelo termodinâmico PSRK combina a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) com o modelo original UNIFAC e permite previsões precisas de equilíbrio de fases num vasto intervalo de temperaturas e pressões. O principal objetivo no desenvolvimento desse modelo foi a análise de propriedades de misturas contendo componentes em condições supercríticas. (Holderbaum, 1991)

A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (Tester & Modell, 1996), é dada por:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (1)$$

Onde P é a pressão, R é a constante universal dos gases, V é o volume molar, a é uma constante que faz a correção do potencial de atração das moléculas e b é uma constante que corrige o volume. As definições dessas constantes são dadas por:

$$a = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} f(T) \quad (2)$$

$$f(T) = [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (3)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

Onde P_c e T_c dizem respeito à pressão e temperaturas críticas, respectivamente, T_r é a temperatura reduzida que corresponde à razão entre a temperatura absoluta do componente e a temperatura crítica e a constante c_1 é dada por:

$$c_1 = 0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2 \quad (5)$$

Onde ω é o fator acêntrico da molécula em questão, que é uma medida da não-esfericidade da molécula.

Essas equações fornecem boas previsões para sistemas apolares, mas mudanças são necessárias para aproximação de propriedades para os compostos polares. Portanto, (Mathias & Copeman, 1983) propuseram uma mudança na equação 3:

$$f(T) = [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2, \quad T_r > 1 \quad (6)$$

$$f(T) = [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r}) + c_2 (1 - \sqrt{T_r}) + c_3 (1 - \sqrt{T_r})]^2, \quad T_r < 1 \quad (7)$$

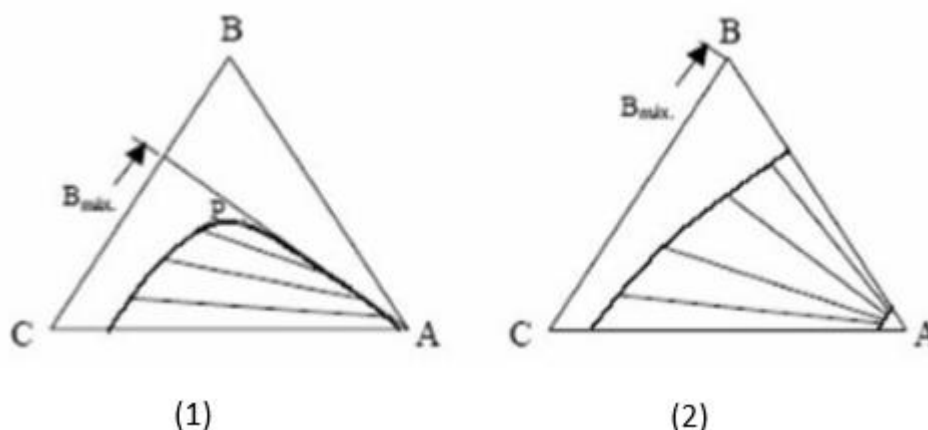
O uso de três constantes ajustáveis, ao invés de uma, se provou um bom fator na predição dos dados para os componentes polares.

No estudo em questão, o modelo PSRK será utilizado para a criação de diagramas ternários para análise das interações entre os compostos selecionados.

3.7 Diagramas Ternários

O diagrama ternário é a representação gráfica do equilíbrio de fases entre os componentes de uma mistura, podendo ser representado pelo diagrama triangular de Gibbs, onde seus vértices representam os componentes puros. Para sua elaboração utiliza-se dados de equilíbrio líquido – líquido e líquido – vapor e as linhas que conectam esses pontos são chamadas de *tie-line*, a partir dos limites desses pontos pode-se traçar a curva que limita a zona homogênea da heterogênea, que denomina-se curva binodal (Concha, 2010) A Figura 9 exemplifica dois tipos de diagrama ternários:

Figura 9: Exemplos de diagramas ternários



Fonte: (Concha, 2010)

Na Figura 9 o composto A representa o solvente e os compostos B e C representam o soluto. Sendo que para a Figura 9.1 o conjunto AC demonstra imiscibilidade entre as fases, pois a curva binodal intercepta essa aresta do triângulo. Já para a Figura 9.2 essa imiscibilidade se apresenta entre os conjuntos AC e AB. (Concha, 2010)

4. Materiais e Métodos

Nesse item são descritos os procedimentos empregados para a análise computacional do óleo-resina da copaíba a ser realizada no *software Aspen Plus*. Inicialmente foram definidas as principais moléculas presentes no óleo-resina da copaíba (maior representatividade) a serem analisadas nesse estudo. Após a seleção das moléculas procedeu-se ao desenho destas no simulador e posterior geração de suas principais propriedades físicas.

4.1 Composição da Alimentação de Óleo-resina de Copaíba

Uma das etapas mais importantes do processo é a caracterização da composição da corrente de entrada do insumo base. As frações dos componentes presentes no óleo-resina da copaíba foram obtidos com base no trabalho realizado por Galúcio, (2016). A partir de amostras de óleo-resina de uma árvore do gênero copaíba, mais especificamente das espécies *C. multijuga* e *C. officinalis*, realizou a identificação dos componentes via destilação molecular e posterior processo de cromatografia, obtendo as seguintes parcelas de componentes, em relação aos sesquiterpenos:

Tabela 3: Composição de Sesquiterpenos

Constituintes	<i>C. Multijuga</i>	<i>C. Officinalis</i>
δ-elemeno	0,34	0,48
α-cubebeno	1,46	-
α-copaeno	18,55	0,7
β-cubebeno	3,17	-
β-elemeno	1,07	1,98
cipereno	0,3	0,28
β-Cariofileno	31,4	26,33
Bergamoteno	-	5,25
γ-elemeno	0,17	-
α-guaieno	-	0,47
α-humuleno	4,85	3,91
Trans-β-farneseno	-	0,49
aromandreno	1,2	-
n.i	0,25	-
γ-muuruleno	2,5	0,41
germacreno D	6,74	1,72
β-selineno	-	5,11
α-selineno	-	2,93

Constituintes	<i>C. Multijuga</i>	<i>C. Officinalis</i>
biciclogermacreno	1	-
Cis- α -bisaboleno	-	0,7
α -muuruleno	0,73	-
β -bisaboleno	-	9,24
α -amorfenos	0,37	-
γ -cadineno	5,7	1,16
n.i.	-	0,96
Germacreno B	2,19	-
n.i.	0,79	-
Óxido-cariofileno	-	0,29
ledol	0,22	-
n.i.	3,84	-
Tau-Muurulol	0,31	-
n.i.	0,97	-
n.i.	1,24	0,7
n.i.	1,06	0,52
n.i.	2,02	-
Σ Sesquiterpenos (%)	92,43	63,63

n.i. = não identificados

Fonte: (Galúcio, 2016)

De forma análoga, para os diterpenos:

Tabela 4: Composição dos diterpenos

Constituintes	<i>C. Multijuga</i>	<i>C. Officinalis</i>
n.i.	0,31	-
n.i.	0,4	-
n.i.	-	0,79
Ácido eperúico	-	0,51
Ácido labdanico	-	0,56
Ácido catívico	-	2,78
n.i.	2,39	-
n.i.	-	3,23
Ácido ent-16B-caurano-19-óico	-	2,1
Ácido copálico	3,04	4,38
n.i.	-	4,9
Ácido poliáltico	-	11,69
n.i.	-	0,36
Ácido hardwíckii	-	0,64
Ácido pinifólico	0,57	4,44
n.i.	0,87	-
Σ Diterpenos (%)	7,57	36,37

n.i. = não identificados

Fonte: (Galúcio, 2016)

Para o estudo em questão, a espécie a ser utilizada foi a *C. multijuga*, por ter a vantagem de ser uma das espécies mais estudadas. A fins de simplificação, definiu-se que a composição do óleo-resina a ser estudado é composta por três componentes. Dois desses sendo sesquiterpenos (componentes

voláteis) e um deles sendo diterpeno (componente pesado). Portanto, os compostos mais abundantes na composição obtidos por Galúcio, (2016) de ambas as categorias foram selecionados, ou seja:

- Sesquiterpenos - α -copaeno (18,55%) e β -Cariofileno (31,40%)
- Diterpeno – ácido copálico (3,04%)

Assim, para um óleo-resina considerou-se os seguintes elementos, através uma média ponderada e as frações de cada um se tornam:

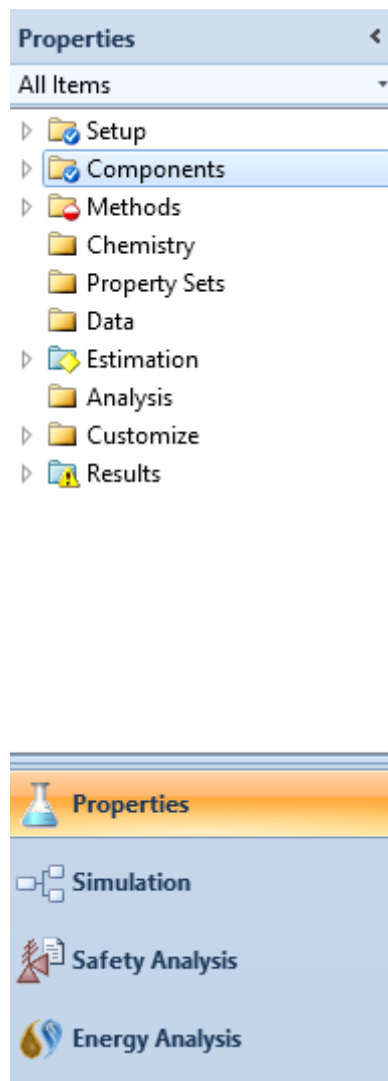
1. α -copaeno = 35,01%
2. β -Cariofileno = 59,26%
3. ácido copálico = 5,74%

4.2 Desenho e Simulação das Propriedades das Moléculas no *Aspen Plus*

Os componentes em questão não possuem as propriedades já definidas no banco de dados do software *Aspen Plus*. Dessa forma, para a predição das propriedades físico-químicas desses compostos, utilizou-se o ambiente de criação de moléculas do *software* e o passo a passo será descrito a seguir:

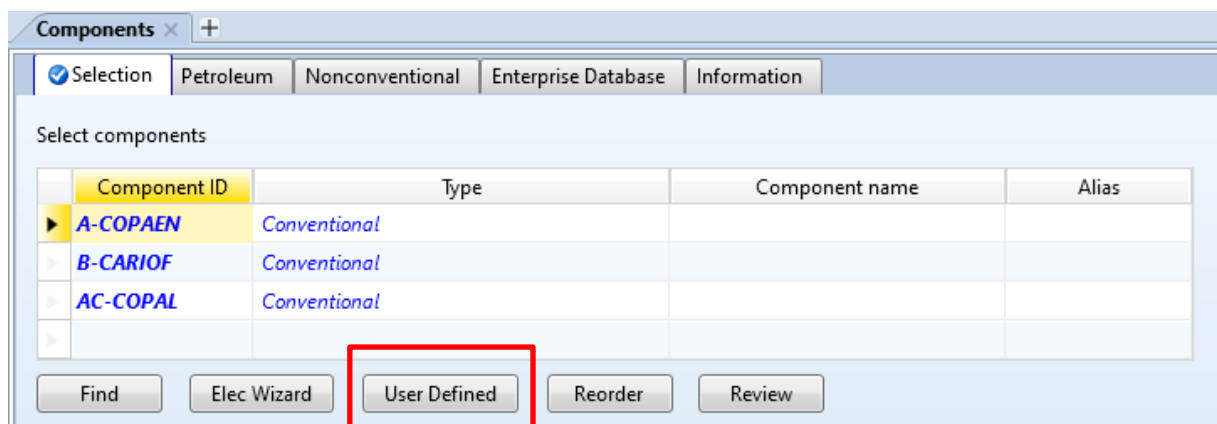
Para a predição das propriedades físico-químicas dos componentes, acessou-se a aba *Properties*, e selecionado a opção *Components*, como pode ser observado na Figura 10:

Figura 10: Aba para a criação dos componentes no *Aspen-Plus*



Em seguida, insere-se o nome desejado para o componente e clicar no botão *User Defined*, como exemplificado na Figura 11:

Figura 11: Criação dos IDs dos componentes



Posteriormente, seguindo os passos determinados pelo programa, criou-se o desenho da estrutura da molécula. As Figuras, 12, 13 e 14 demonstram o desenho das moléculas seleccionadas para o seguinte trabalho feitas no *software*:

Figura 12: Molécula de α -copaeno desenhada no ambiente do *Aspen-Plus*

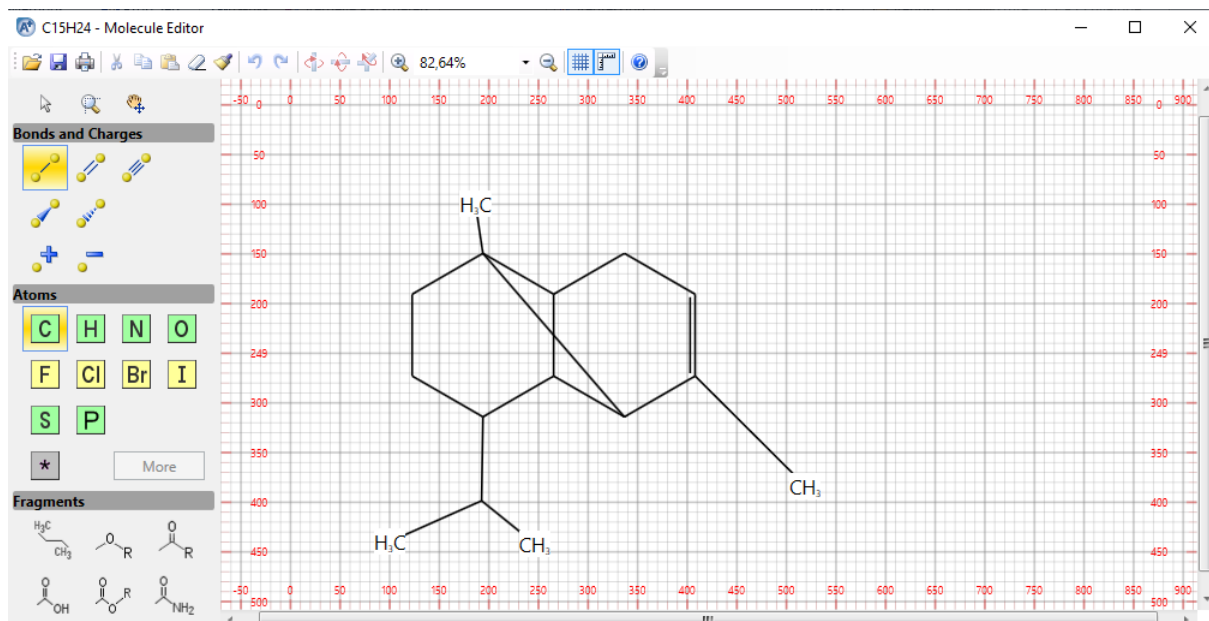


Figura 13: Molécula de β -Cariofileno desenhada no ambiente do *Aspen-Plus*

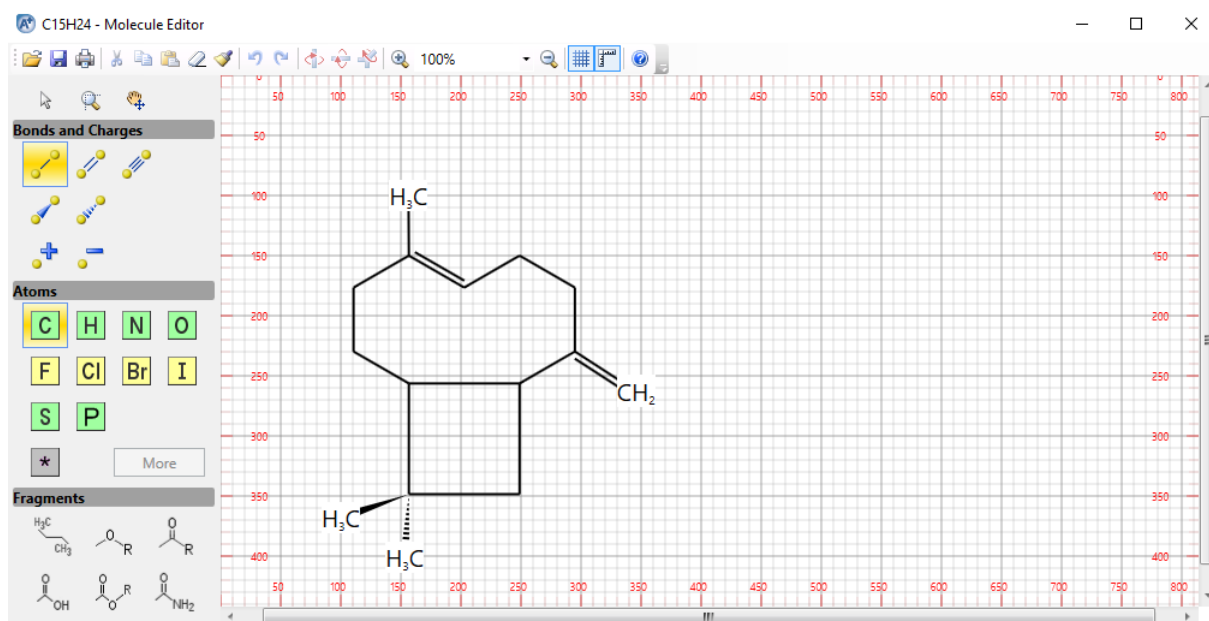
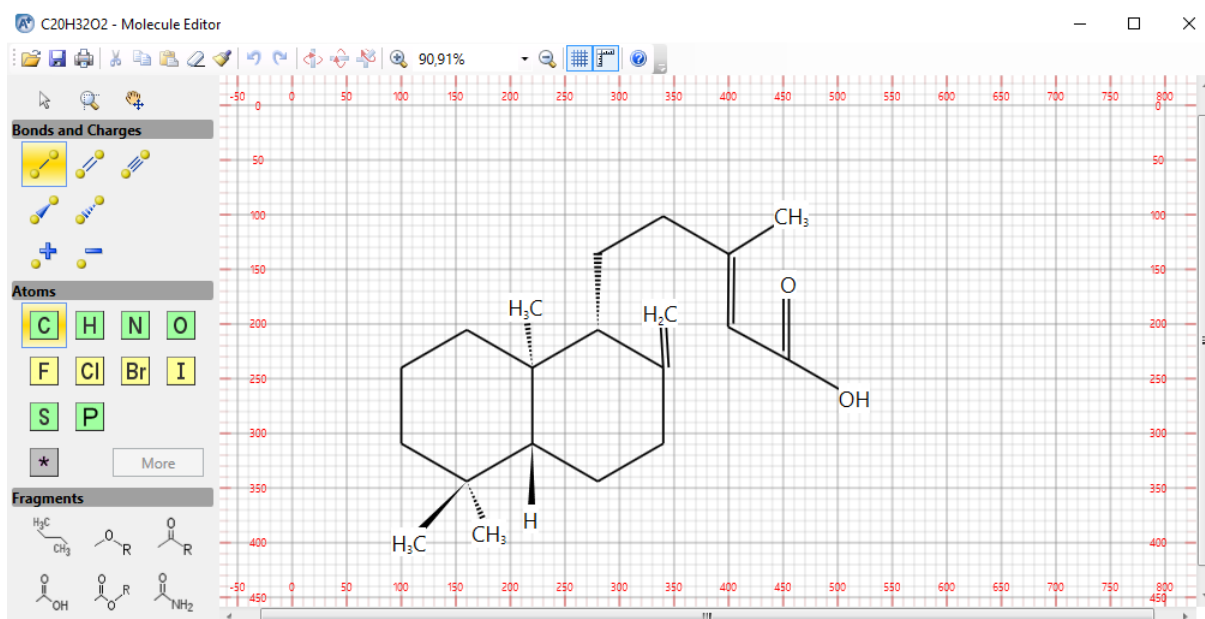


Figura 14: Molécula de Ácido copálico desenhada no ambiente do Aspen-Plus



O *software* disponibiliza a inserção de algumas propriedades básicas que o usuário pode obter, geralmente, na literatura sobre o composto em questão, para, dessa maneira, partir desses parâmetros e, utilizando as equações de estado dos modelos, prever com maior precisão as propriedades desconhecidas. As informações básicas que podem ser informadas pelo usuário podem ser observadas na Figura 15:

Figura 15: Propriedades disponíveis para a inserção do usuário

Dessa maneira, com as moléculas parametrizadas, inseriu-se as propriedades de massa molecular, calculada pelos autores, através da fórmula molecular dos compostos e da massa molar dos átomos que compõe essas moléculas, conforme a Tabela 5:

Tabela 5: Pesos moleculares dos compostos do óleo da copaíba

Composto	Massa Molecular (u.m.)
α -copaeno	204,36
β -cariofileno	204,36
Ácido copálico	304,47

Posterior ao processo de inserir as propriedades dos compostos, o *Aspen Plus*, retornou alguns valores de propriedades e os dados do α -copaeno, β -cariofileno e ácido copálico encontram-se nas tabelas 6, 7 e 8 respectivamente.

Tabela 6 : Propriedades do α -copaeno geradas pela biblioteca do *Aspen Plus*

Nome	Descrição	Valor	Unidade	Incerteza
OMEGA	Fator Acêntrico	0,46516		0
ZC	Fator de compressibilidade crítico	0,229		0,222
VC	Volume crítico	0,7004	cum/kmol	-0,0314
PC	Pressão crítica	2001911,8	N/sqm	1937087,9
TC	Temperatura crítica	736	K	38,7
MW	Massa molecular	204,36		0
TB	Ponto de ebulição	533,4	K	76,2
DELTA	Parâmetro de solubilidade a 25 °C	17268,8	(J/cum)**.5	16490,9
SG	Gravidade específica	0,9913		0,0258
VLSTD	Volume molar líquido	0,20636	cum/kmol	0,00537

Tabela 7: Propriedades do β -cariofileno geradas pela biblioteca do *Aspen Plus*

Nome	Descrição	Valor	Unidade	Incerteza
OMEGA	Fator Acêntrico	0,40469		0
ZC	Fator de compressibilidade crítico	0,237		0,237
VC	Volume crítico	0,7336	cum/kmol	-0,0281
PC	Pressão crítica	1931778,3	N/sqm	1931778,3
TC	Temperatura crítica	719	K	34,9
MW	Massa molecular	204,36		0
TB	Ponto de ebulição	516,4	K	74,4
DELTA	Parâmetro de solubilidade a 25 °C	15827,9	(J/cum)**.5	14498,8
SG	Gravidade específica	0,9209		0,0236
VLSTD	Volume molar líquido	0,22214	cum/kmol	0,00569

Tabela 8: Propriedades do Ácido copálico geradas pela biblioteca do Aspen Plus

Nome	Descrição	Valor	Unidade	Incerteza
OMEGA	Fator Acêntrico	0,96872		0
ZC	Fator de compressibilidade crítico	0,195		0,195
VC	Volume crítico	1,0059	cum/kmol	-0,0295
PC	Pressão crítica	1336398,7	N/sqm	1336398,7
TC	Temperatura crítica	831	K	34,6
MW	Massa molecular	304,47		0
TB	Ponto de ebulição	664,2	K	103,3
DELTA	Parâmetro de solubilidade a 25 °C	20660,3	(J/cum)**.5	20660,3
SG	Gravidade específica	1,1387		0,0979
VLSTD	Volume molar líquido	0,2677	cum/kmol	0,023

Com os parâmetros dos componentes obtidos comparou-se os valores resultantes da biblioteca do *Aspen Plus* com a literatura a fim de descobrir se os valores encontrados eram próximos dos valores reais. O principal parâmetro analisado foi a temperatura de ebulição, pois é um parâmetro importante na continuidade da simulação. O valor de temperatura de ebulição encontrado na literatura para o α -copaeno é um valor entre 519,15 K a 524,15 K, considerando pressão atmosférica., já para o β -cariofileno a temperatura de ebulição fica entre 529,15 e 532,15K (TGSC, 2018),c porém para o ácido copálico não foi possível a realização desta comparação devido à escassez de informação em relação a este composto., uma análise prévia foi feita e notou-se que a temperatura de ebulição do ácido é maior que em relação aos outros componentes, o que faz sentido, visto que o ácido apresenta uma massa molar maior e possui ligações polares, sendo mais forte que as interações apolares dos outros componentes.

5. Geração dos Diagramas Ternários

A fim de entender a interação dos compostos, utilizou-se o ambiente do *Aspen Plus* para a criação de diagramas ternários de mistura dos compostos em questão utilizando o modelo termodinâmico PSRK, conforme mencionado anteriormente. Como o sistema possui quatro componentes, a simulação foi realizada em grupos de três componentes, em que um dos componentes do grupo é o solvente (CO₂), responsável pela extração das substâncias e os outros componentes são um dos componentes leves (α -copaeno e β -cariofileno) e o componente pesado (ácido copálico).

A lógica de análise foi realizada com os 2 grupos de componentes partindo-se da pressão crítica do gás carbônico (74 bar) e temperatura crítica (31 °C). Primeiramente se manteve a temperatura e incrementou-se as pressões, a fim de entender o efeito da pressão nas interações entre os componentes. Em seguida, a pressão foi mantida e a temperatura foi incrementada para o estudo dos efeitos da

temperatura. É de suma importância mencionar que o estudo da interação entre solvente e mistura é a base para o sucesso do processo de extração. E os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

5.1 Grupo 1 - Interação entre α -copaeno, Ácido Copálico e CO₂

A primeira análise, para os efeitos da pressão, é demonstrada nas figuras a seguir:

Figura 16: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =74 bar, T = 31 C

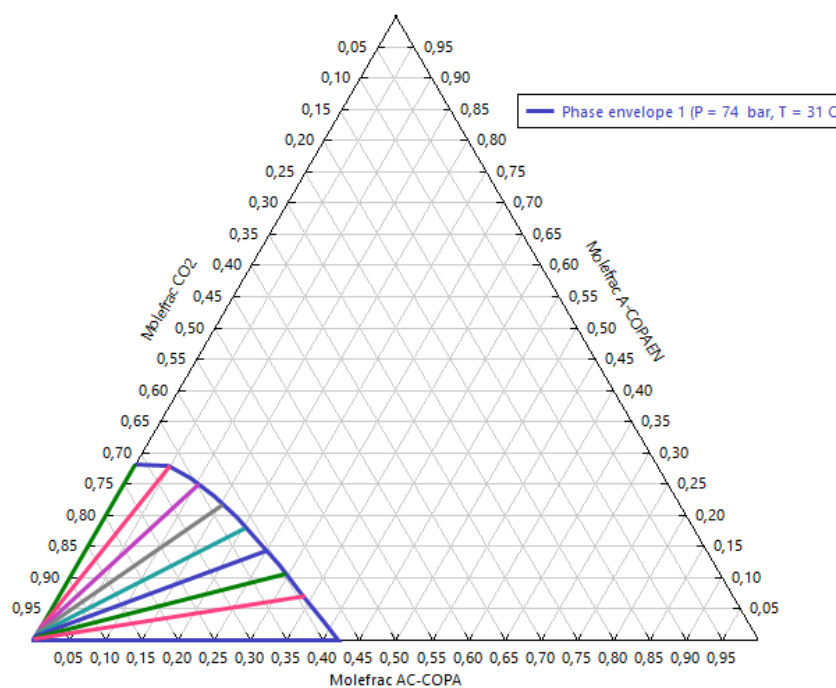


Figura 17: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =80 bar, T = 31 C

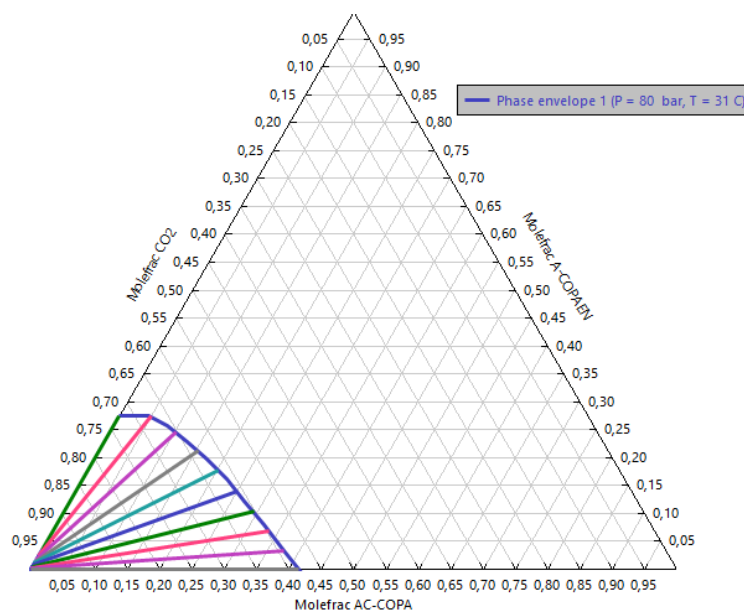


Figura 18: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =90 bar, T = 31 C

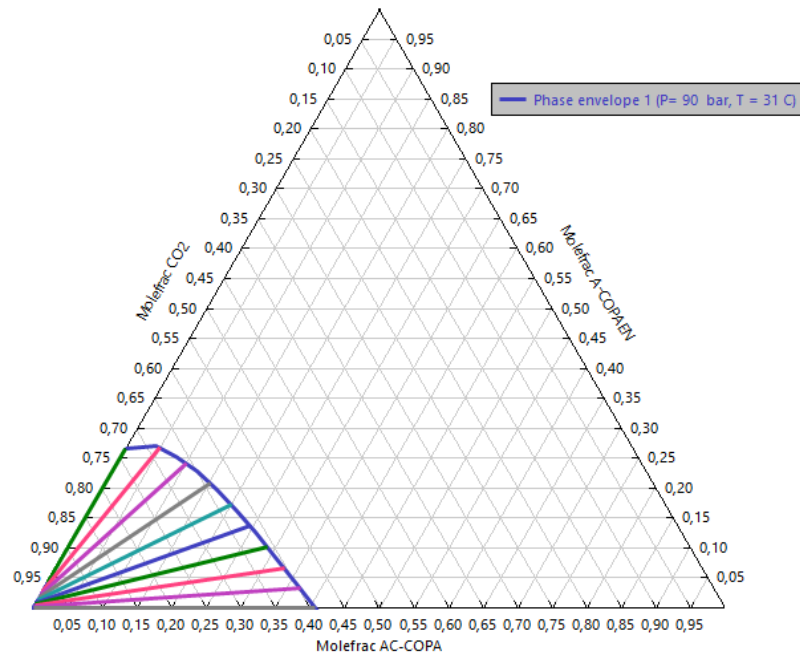


Figura 19: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =100 bar, T = 31 C

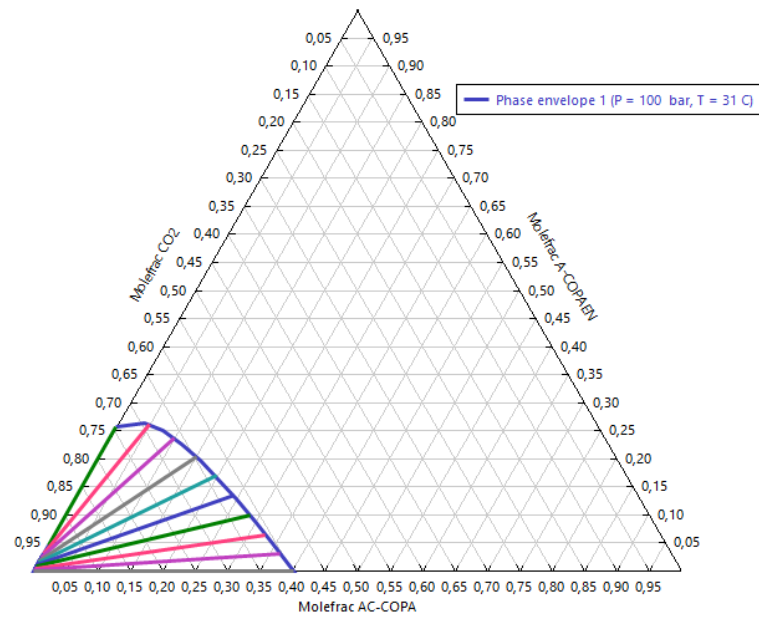
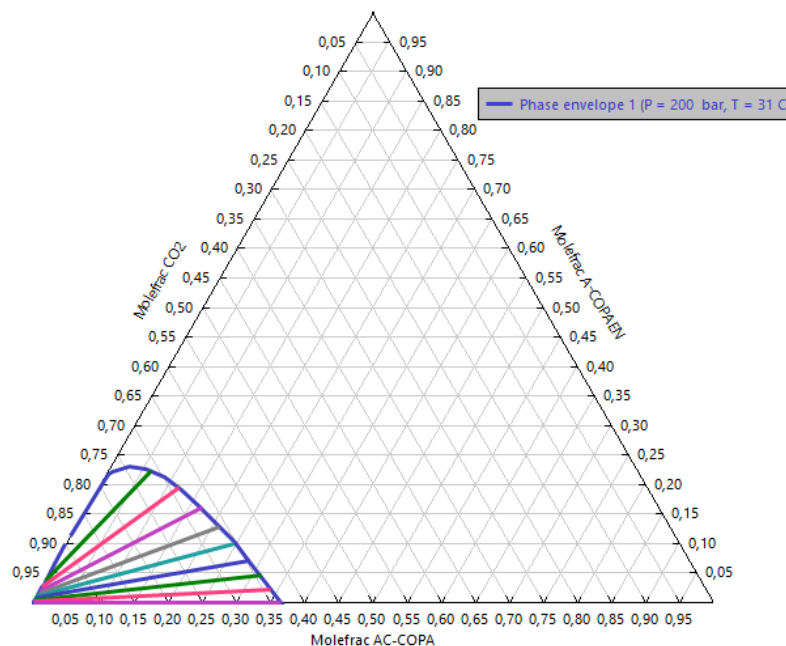


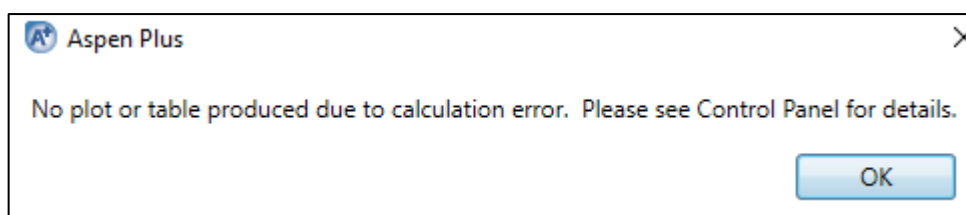
Figura 20: Diagrama ternário - componentes do Grupo 1, P =200 bar, T = 31 C



Observando as Figuras de 16 a 20, que fazem referência ao Grupo1, percebe-se o aparecimento de uma região de miscibilidade (uma fase) e uma região imiscível (duas fases). Observa-se uma interação entre o solvente e o composto α -copaeno, percebe-se uma região pequena de imiscibilidade, o que significa que o CO₂ é um excelente solvente e a região de miscibilidade é maior, consequentemente o processo de extração acontece. Cabe ressaltar que o aumento da pressão não causou grandes mudanças nos gráficos obtidos, já que o envelope não tem grandes alterações entre os diagramas. Contudo, observa-se na Figura 20, um aumento de aproximadamente 5% na fração molar de CO₂ e consequente diminuição da zona de imiscibilidade, o que poderia auxiliar na extração dos compostos nessas condições, porém o custo de projeto para atingir essa pressão de 200 bar aumentaria, além do fato de que o processo em 74 bar já apresenta condições muito próximas e confere um processo mais seguro.

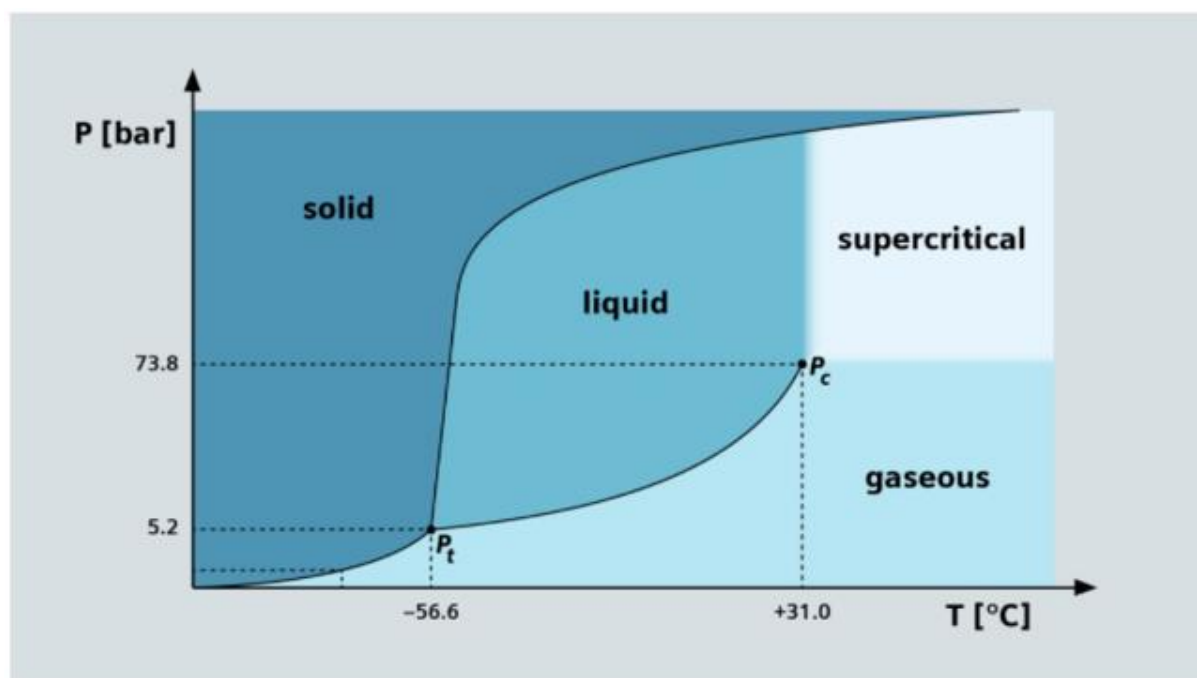
A segunda análise, para os efeitos da temperatura, não teve sucesso no *software*, visto a mensagem de erro obtida na Figura 21 para pressão constante de 74 bar e para as temperaturas de 40 °C, 50 °C, 70 °C, 100 °C e 200 °C:

Figura 21: Mensagem de erro obtida ao realizar-se a análise dos efeitos da temperatura



Como as análises feitas são próximas ao limite supercrítico, quando mantem-se a temperatura constante e varia-se a pressão, a região limite supercrítica é mais próxima a região da fase líquida e assim as propriedades físico-químicas do fluido estão mais próximas a dessa fase, já para a condição de manter-se a pressão constante e variar-se a temperatura as propriedades do fluido são mais próximas a da fase gasosas o que implica na maior dificuldade de solubilização do solvente como observa-se na figura 22.

Figura 22 : Diagrama de fases para o CO₂



Fonte: (Siemens Energy, 2020)

5.2 Grupo 2 - Interação entre Ácido Copálico, β -cariofileno e CO_2

A primeira análise, para os efeitos da pressão, é demonstrada nas figuras a seguir:

Figura 23: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, $P = 74$ bar, $T = 31$ C

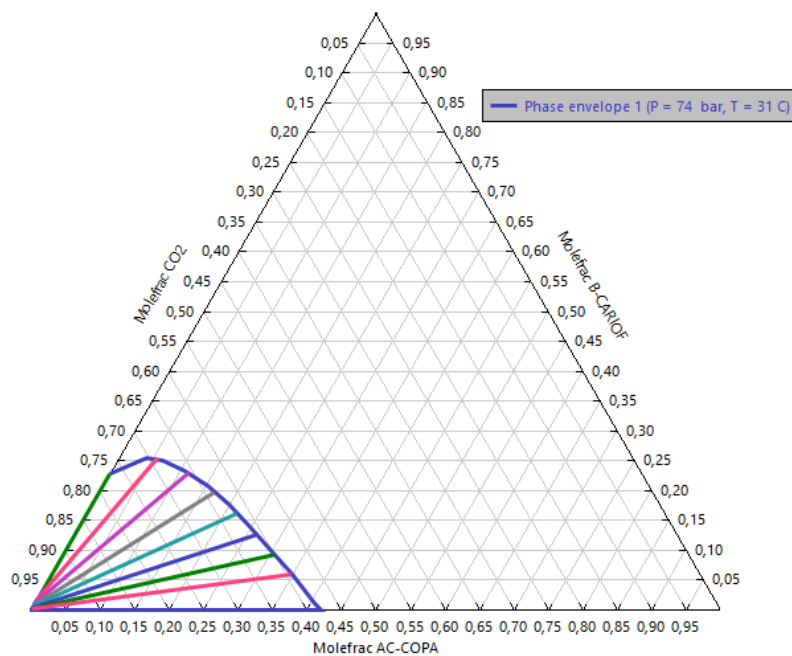


Figura 24: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, $P = 80$ bar, $T = 31$ C

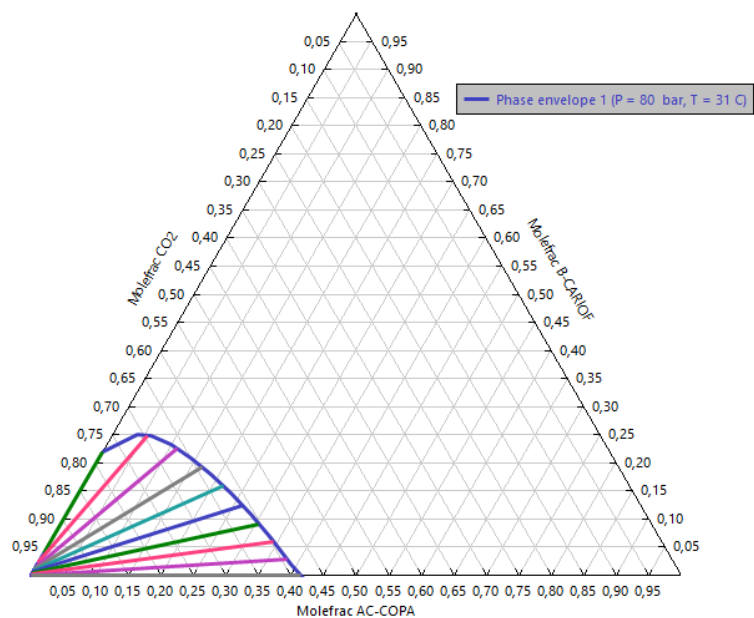


Figura 25: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =90 bar, T = 31 C

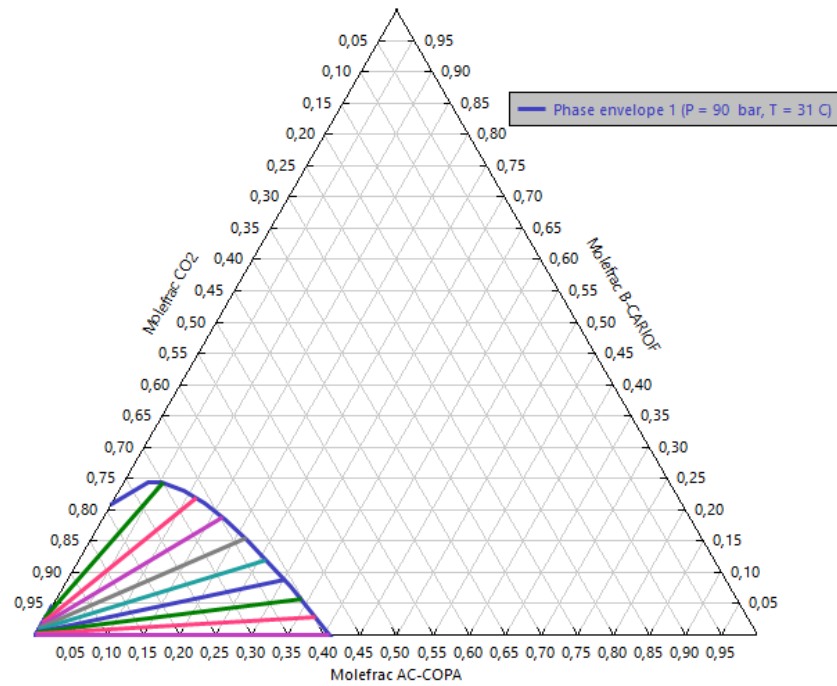


Figura 26: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =100 bar, T = 31 C

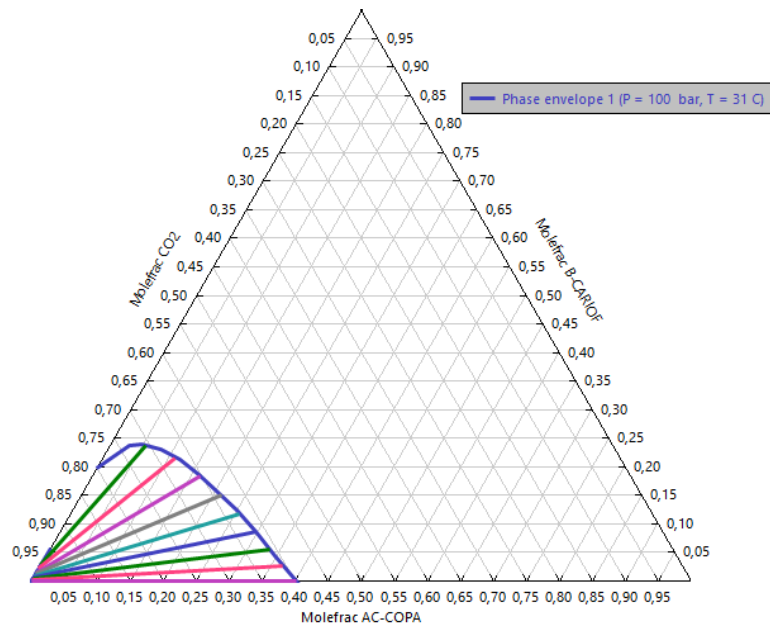
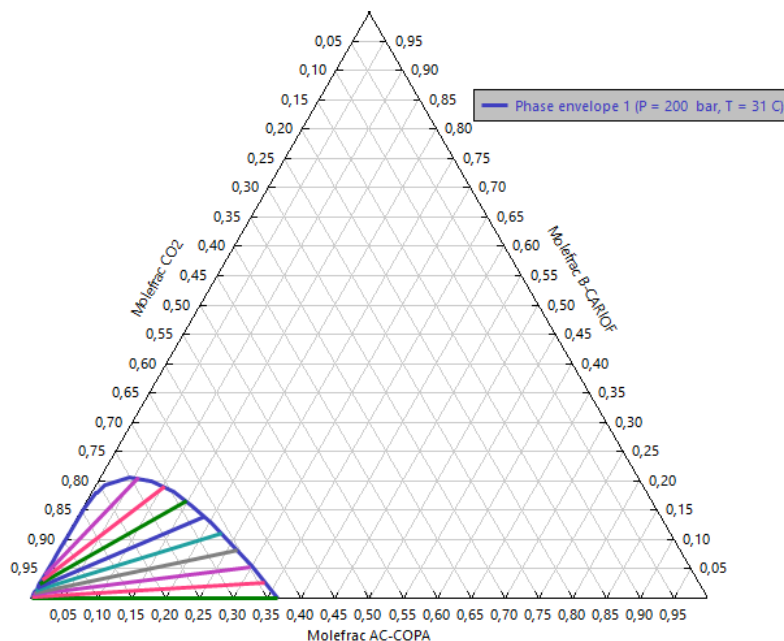


Figura 27: Diagrama ternário - componentes do Grupo 2, P =200 bar, T = 31 C



De maneira análoga ao Grupo 1, percebe-se uma região pequena de imiscibilidade, o que significa que o CO_2 é um excelente solvente e a região de miscibilidade é maior, consequentemente o processo de extração acontece. O efeito da pressão mostra-se, também, pouco relevante, já que os envelopes não variam tanto entre os diagramas.

Para a análise dos efeitos da temperatura, o mesmo erro da Figura 21 também foi obtido para os compostos do Grupo 2.

O comportamento parecido dos dois Grupos pode ser explicado pela proximidade entre os dois compostos nas suas propriedades físico-químicas, logo suas interações com o ácido copálico e com o CO_2 também devem ser próximas.

De uma maneira geral, após a análise dos diagramas ternários apresentados, uma extração em condições supercríticas do CO_2 , poderia ser efetuada próxima das condições do ponto crítico desse gás, o que pode ser uma vantagem em relação a outros solventes orgânicos mais nocivos ao meio ambiente.

6. Conclusão

Pode-se concluir que esse foi um estudo preliminar e exploratório da extração supercrítica do óleo-resina de copaíba, devido à dificuldade de obtenção de informações na literatura, visto que, é um tema com bastante possibilidade de pesquisa, mas com pouco material disponível, tendo impacto direto na obtenção dos parâmetros e nas buscas por comparações com materiais já existentes.

Os resultados gerados pelos *Aspen Plus* para a predição dos parâmetros físico-químicos se mostraram satisfatórios para a maioria das propriedades, como observado pela baixa incerteza disponibilizada pelo simulador, porém para os parâmetros de pressão crítica e solubilidade, mostrou-se não satisfatório, visto a grandeza do erro. Sendo que para os compostos α -copaeno e β -cariofileno, a temperatura de ebulição ficou próxima a encontrada na literatura, já para o ácido copálico a comparação fica prejudicada devido à escassez de dados na literatura.

Apesar de um estudo prévio, nota-se pelos diagramas ternários que o modelo PSRK foi satisfatório para predizer como os compostos do óleo-resina de copaíba se comportam na presença do dióxido de carbono. Com base nos diagramas ternários obtidos observa-se que o CO₂ é um solvente promissor para um processo de extração em condições supercríticas, devido à pequena região de imiscibilidade demonstrada nos diagramas e as condições próximas ao ponto crítico já se demonstram satisfatórias para esse processo.

7. Sugestões

- Caracterização experimental dos 3 compostos escolhidos para a análise do óleo-resina da copaíba, para melhor comparação com os dados obtidos pelo *software*;
- Estudo da interação dos componentes do óleo-resina de copaíba com outros solventes para comparação de viabilidade de extração, como por exemplo o propano e butano;
- Desenho de um processo industrial no *Aspen Plus* e simulação de um processo em escala industrial de extração em condições supercríticas.

8. Referências

- ABIQUIM. (2018). *O Desempenho da Indústria Química em 2017*. São Paulo.
- Barreto, D. (2009). Notas de Aula Tecbio. *Terpenos*.
- Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2018). *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Amsterdam: Elsevier.
- Biavatti, M. W., Dossin, D., Deschamps, F. C., & Lima, M. P. (2010). Análise de óleos-resinas de copaíba: contribuição para o seu controle de qualidade. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 230-235.
- Boss, E. A. (2000). Análise do desempenho de plantas de extração de óleos convencionais e de processos supercríticos. Campinas, SP, Brasil.
- Brunner, G. (2004). *Supercritical fluids: technology and application to food processing*. Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg.
- Carlson, E. C. (1996). *Don't gamble with physical properties for simulations* (10 ed.). Chemical Engineering Progress.
- Concha, V. O. (2010). *Estudo experimental e modelagem matemática da separação de asfaltenos e óleos lubrificantes provenientes do resíduo de petróleo por desasfaltação supercrítica*. Campinas, São Paulo.
- Costa, J. S., Maia, L. R., Silva, I. R., Silva, G. M., & Rodrigues, L. B. (Nov de 2018). Limitações e oportunidades para uma tecnologia limpa em diferentes processos de extração de óleo essencial. *Simpósio da Pós-Graduação da Ciência de Alimentos*.
- Enríquez, G. (2009). *Amazônia - Sub-rede de dermocosméticos na amazônia a partir do uso sustentável de sua biodiversidade com enfoques para as cadeias produtivas da castanha-do-pará e dos óleos de andiroba e copaíba* (Vol. 14). Parcerias Estratégicas.
- Espinosa, S. (2001). Procesamiento supercrítico de productos naturales: modelado, análisis y optimización. Bahia Blanca, Argentina: Universidad Nacional del Sur.
- Ferreira, P. C. (2016). AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE MODELOS TERMODINÂMICOS PARA SISTEMAS A ALTAS PRESSÕES CONTENDO CO₂. Rio de Janeiro: UFRJ.
- Francis, A. W. (1954). Ternary Systems of Liquid Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 1009-1114.

- Galúcio, C. d. (2016). VALUATION OF THE COPAIBA OIL-RESIN FROM MOLECULAR DISTILLATION. CAMPINAS, SAO PAULO: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS.
- GBHE Enterprises. (1 de 11 de 2019). *Liquid-Liquid Extraction: Basic Principles*. Fonte: GBHE Enterprises: www.gbhenterprises.com
- Hendrix, W. A. (July de 2001). Progress in Supercritical CO₂ Dyeing. *Journal of Industrial Textiles*, 1, 43-56.
- Holderbaum, T. (1991). “Die Vorausberechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten mit einer Gruppenbeitragszustandsgleichung”. Fortschrittsber.
- Laitinen, A. (1999). *Supercritical fluid extraction of organic compounds from solids and aqueous solutions*. Espoo, Finland: Technical Research Centre of Finland.
- Mathias, P., & Copeman, T. (1983). *Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept*. Fluid Phase Equilibria.
- Medeiros, R. S., & Vieira, G. (2008). *Sustainability of extraction and production of copaiba (Copaifera multijuga Haine) oleoresin in Manaus, AM, Brazil*. Forest Ecology Management.
- Moran, M., & Shapiro, H. (2006). *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*. England: Wiley.
- Morgan, E. D. (2000). *Supercritical Fluid Extraction*. Staffordshire, UK: Academic Press.
- Peng, D., & Robinson, D. (1976). *A New two-constant Equation of State* (15 ed.). Ind. Eng. Chem. Fundam.
- Shreve, R. N., & Brink Jr., S. (1997). *Indústrias de Processos Químicos* (4ª ed.). Rio de Janeiro: Guanabara Koogan.
- Siemens Energy. (22 de 04 de 2020). *Power from waste heat: Maximum yield with supercritical carbon dioxide*. Acesso em 20 de 08 de 2020, disponível em Siemens Energy: <https://www.siemens-energy.com/global/en/news/magazine/2020/waste-heat-to-power-with-sco2-turbines.html>
- Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (2000). *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química* (5 ed.). LTC.
- Soave, G. (1972). *Equilibrium Constants for a Modified Redlich-Kwong Equation of State* (27 ed.). Chem. Eng. Science.
- Sovová, H., & P. Stateva, R. (2011). *Supercritical fluid extraction from vegetable materials*. Institute of Chemical Engineering, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia.

- Tester, J., & Modell, M. (1996). *Thermodynamics and Its Applications* (3rd ed.). Englewood Cliffs, USA: Prentice Hall.
- TGSC. (2018). *Flavor Demo Formulas*. Acesso em 22 de 08 de 2020, disponível em TGSC Information System: <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1060851.html>
- Veiga Junior, V. F., & Pinto, A. (2002). *O gênero Copaifera L.* (Vol. 25). Química Nova.